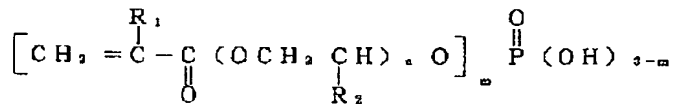


EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11080594
PUBLICATION DATE : 26-03-99



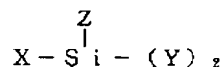
APPLICATION DATE : 29-08-97
APPLICATION NUMBER : 09249362

APPLICANT : TOAGOSEI CO LTD;

INVENTOR : TAGUCHI HIROKANE;

INT.CL. : C09D 4/02 C08F230/02 C08F230/08
C08F290/06 C09D 5/00 C09D143/00
G03F 1/14

TITLE : RESIN COMPOSITION FOR COATING
AND PHOTOMASK COATED
THEREWITH



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of providing a coating film excellent in antistatic ability, hardness, adhesion, UV transmissivity and water resistance and useful as a photomask or the like by compounding a polymerizable acid phosphoric ester with a specific silane compound in a specified proportion.

SOLUTION: This coating composition is obtained by compounding (A) a polymerizable acid phosphoric ester represented by formula I [R_1 is H or methyl; R_2 is H, methyl or a halogenated methyl; (m) is 1 or 2; (n) is an integer of 1-8] or the like (e.g. 2-methacryloyloxyethyl acid phosphate) with (B) a silane compound represented by formula II (X is an organic group having an ethylenically unsaturated double bond; Y is an alkoxy; Z is an alkoxy or an alkyl) (e.g. 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane) and (C) an organic compound having ≥ 2 polymerizable unsaturated double bonds in one molecule (e.g. polyethylene glycol diacrylate). The amounts of the compounded components are 21-40 wt.% component A, 3-30 wt.% component B and 30-76 wt.% component C.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80594

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

P I

C 0 9 D 4/02

C 0 9 D 4/02

C 0 8 F 230/02

C 0 8 F 230/02

230/08

230/08

290/06

290/06

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

C

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-249362

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月29日

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 藤原 正裕

愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 大房 一樹

愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 田口 裕彦

愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 被覆用樹脂組成物およびこれを被覆してなるフォトマスク

(57) 【要約】

【課題】 十分な帯電防止能、高い硬度、良好な密着性および高いUV透過率を有し、かつ耐水性も良好な保護被膜を提供可能な樹脂組成物、並びに該保護被膜を有するフォトマスクを提供すること。

【解決手段】 (A) 特定式で表される重台性酸性リン酸エステル、(B) 特定式で表されるシラン化合物および(C) 1分子中に重台性不飽和二重結合を2個以上有する有機化合物からなり、これらを特定割合で配合してなることを特徴とする被覆用樹脂組成物。

(2)

特開平11-80594

1

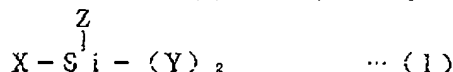
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性酸性リン酸エステルおよび下記式
(I)で表されるシラン化合物からなり、前記シラン化*

* 化合物の含有量が3～30重量%であることを特徴とする
被覆用樹脂組成物。

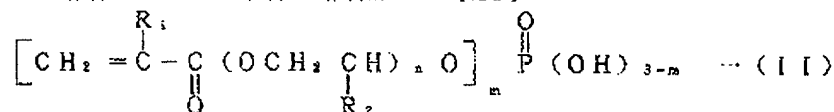
【化1】



(上式中、Xはエチレン性不飽和二重結合を有する有機基を、Yはアルコキシ基を、Zはアルコキシ基またはアルキル基を示す。)

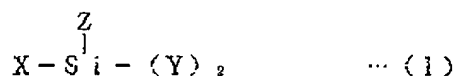
【請求項2】 (A)下記式(i)で表される重合性 10%台は、(A)成分が21～40重量%、(B)成分が3
酸性リン酸エステル、(B)下記式(I)で表されるシラン化合物および(C)1分子中に重合性不飽和二重結
合を2個以上有する有機化合物からなり、各々の配合割合※

【化2】



(上式中、R₁は水素またはメチル基を、R₂は水素、メチル基またはハロゲン
化メチル基を、mは1または2の整数を、nは1～8の整数を示す。)

【化3】



(上式中、Xはエチレン性不飽和二重結合を有する有機基を、Yはアルコキシ
基を、Zはアルコキシ基またはアルキル基を示す。)

【請求項3】 請求項1または2記載の被覆用樹脂組成
物の硬化物で被覆してなるフォトマスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被覆用樹脂組成物
および該組成物の硬化物を保護被膜とするフォトマスク
に関し、さらに詳しくは、十分な帯電防止能、高い硬
度、良好な密着性および高い紫外線透過率を有し、かつ
耐水性も良好な保護被膜を提供可能な被覆用樹脂組成
物、並びに該保護被膜を有するフォトマスクに関する。

【0002】

【従来の技術】プリント配線板やブラウン管のシャドウ
マスクの製造工程では、ガラス製やポリエチレンテレフ
タレート製のフォトマスクを通し、感光性樹脂に紫外線
(以下「UV」と称する。)を照射する露光工程があ
る。露光工程では、UVが照射された部分だけが選択的
に現像液に不溶または可溶となるので、目的の形状の樹
脂パターンが複製できる。ここで、フォトマスクの像
は、線の幅および間隔が数十～数百μmと緻密なので、
フォトマスクの像に傷が付くと、感光性樹脂上に影とな
って現れ、目的とする像が得られず不良品となる。そこ
で、フォトマスクは、耐擦傷性を持つ保護被膜により表

面を被覆し、像に傷が付く事を防ぐことが多い。この保
護被膜は、UVの透過率が高く、しかも平滑で薄い膜厚
に形成できる事が必要である。UV透過率の低い保護被
膜では、UVがこの保護被膜に吸収されるため、感光性
樹脂に達する前に強度が低下し、露光時間を長くする必
要が生じ、生産性の低下を招くことになる。

【0003】耐擦傷性のため保護被膜は硬度の高いもの
が望ましいが、フォトマスク上にはこりが付着すると、
やはり感光性樹脂上に影となって現れるため、目的とす
る像が得られない。このため、保護被膜には、高い硬度
の他に、ほこりの付着を防ぐため帯電防止能を有するこ
とが望まれている。保護被膜に帯電防止能を付与する手
段としては、従来より界面活性剤を添加し混みする手
法や、シリケート化合物の部分加水分解物を塗布する手
法や、導電性フィラーを添加する手法が知られている。
しかし、界面活性剤の添加はブリードアウトした表面の
界面活性剤が水洗などにより脱落し、また、基材との密
着性を低下させるという欠点がある。シリコン系化合物
の塗布は、一度形成した保護被膜上に再び塗布、硬化す
る工程が必要である。導電性フィラーの添加は、透明性
が不十分にある上に高価である。

【0004】一方、帯電防止能を持つモノマーを共重合

(3)

特開平11-80594

3

することで、保護被膜に帯電防止能を付与する手法が報告されている。例えば、特開昭56-139516号では、ポリアルキレングリコールモノメタクリレートに帯電防止能を持つモノマーとして用いている。共重合を行っているため、水洗による剥離の問題は解決するが、ポリアルキレングリコールモノメタクリレートは帯電防止の効果が低く大量の添加を必要とし、他の物性の低下を招く。

【0005】これに対し、帯電防止効果の高い重合性酸性リン酸エステルを用いた例が報告されている。重合性酸性リン酸エステルは一定量の添加により十分な帯電防止能が得られるが、特開平4-67731号に開示されたように、多量に添加すると保護被膜の耐水性が悪化するという問題があった。逆に、特開昭61-73709号、特開昭61-78807号、特開昭62-207358号、特開昭64-33169号、特開昭64-62316号および特開平4-309568号で開示されたように、重合性酸性リン酸エステルの添加量が20重量%以下のものは、帯電防止能が不十分である。

【0006】そこで、重合性酸性リン酸エステルと、他の添加剤を併用することで、十分な帯電防止能が得られるようこれまで様々な工夫がとられてきた。特開昭57-65761号ではノニオン系界面活性剤を併用している。特開平1-168771号では非官能性のリン酸エステルを併用している。特開昭50-109944号ではスルホン酸を併用している。ところが、非官能性であるノニオン系界面活性剤、非官能性のリン酸エステル、あるいは、スルホン酸の添加は、保護被膜の硬化中にムラが生じ易くなる上に、水洗等によって保護被膜から脱落し帯電防止能の低下を招く。また、スルホン酸を添加したものでは、スルホン酸が親水性のため、低極性の化合物*

*物との併用が難しく、樹脂組成物設計の自由度が低下する。特に、高温での環境下で樹脂組成物の塗布を行うとこの傾向が顕著になり、低極性の化合物との間で相分離を起こし易く、平滑な塗膜が得られないという問題があった。また、帯電防止を発揮させるだけの界面活性剤を添加すると、硬度が大きく低下する問題もあった。

【0007】さらに、以上の樹脂組成物は、比較的低い硬度のものであれば基材との密着性に問題はないが、高い硬度の被膜を形成した場合は、基材との密着性が不十分であった。このため、高い硬度、帯電防止能および密着性を兼ね備えた材料が求められていた。

【0008】

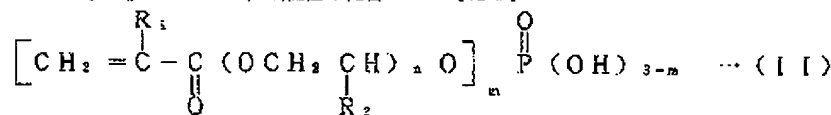
【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、十分な帯電防止能、高い硬度、良好な密着性および高いUV透過率を有し、かつ耐水性も良好な保護被膜を提供可能な樹脂組成物、並びに該保護被膜を有するフォトマスクを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の第1発明は、重合性酸性リン酸エステルおよび下記式(I)で表されるシラン化合物を主成分として含有する被覆用樹脂組成物を提供し、本発明の第2発明は、(A)下記式(I)で表される重合性酸性リン酸エステル、(B)下記式(I)で表されるシラン化合物および(C)1分子中に重合性不飽和二重結合を2個以上有する有機化合物からなり、これらを特定割合で配合してなることを特徴とする被覆用樹脂組成物を、そして本発明の第3発明としてはこれら被覆用樹脂組成物の硬化物で被覆してなるフォトマスクを提供する。

【0010】

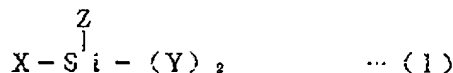
【化4】



(上式中、R₁は水素またはメチル基を、R₂は水素、メチル基またはハロゲン化メチル基を、mは1または2の整数を、nは1～8の整数を示す。)

【化5】

40



(上式中、Xはエチレン性不飽和二重結合を有する有機基を、Yはアルコキシ基を、Zはアルコキシ基またはアルキル基を示す。)

【0011】上記のような本発明の被覆用樹脂組成物によれば、十分な帯電防止能、高い硬度、良好な密着性および高いUV透過率を有し、耐水性も良好な保護被膜、並びに該保護被膜を有するフォトマスクを容易に提供す

ることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】重合性酸性リン酸エステルは、本発明の被覆用樹脂組成物に主として帯電防止能を付与す

(4)

特開平11-80594

5

ることを目的とするもので、例えばアクリルモノマーと単官能の重合性酸性リン酸エステルとの共重合体にグリシジルメタクリレートで変性を行ったもの等が使用可能であるが、前記式(11)で表される化合物が、得られる被膜の硬度が高いのでより好ましい。前記式(11)の具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OPO}(\text{OH})_2)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$ 、 $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OPO}(\text{OH})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OPO}(\text{OH})_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OPO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OPO}(\text{OH})_2))$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OPO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OPO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OPO}(\text{OH})_2))$ 、および $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OPO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OPO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OPO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OPO}(\text{OH})_2))$ 等が挙げられ、これらは2種類以上用いても差し支えない。

【0013】これらの中でも、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、および $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$ が相溶性および硬度の面で好ましい。本発明においては、これら重合性酸性リン酸エステルの組成物中の配合割合は、21~40重量%が好ましい。21重量%未満では、保護被膜の帯電防止能が不足する傾向にあり、40重量%を超える量を添加すると、硬化に伴い着色が起きUV透過率が低下する上、硬度および耐水性が低下する傾向にある。特に好ましい割合は、25~35重量%である。

【0014】本発明で使用するシラン化合物は、前記式(1)で表されるもので、基材との密着性を向上し、同時に重合性酸性リン酸エステルを添加することによる耐水性の悪化を改善し、さらに、硬化塗膜の硬度を高くするためのものである。該式(1)におけるXはエチレン性不飽和二重結合を有する有機基、Yはアルコキシ基、Zはアルコキシ基またはアルキル基を示す。具体的には、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランおよびビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン等が挙げられる。これらの中でも、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよび3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランが密着性、耐水性および硬度の点で好ましい。これらシラン化合物の本発明の組成物中の配合割合は、3~30重量%である。3重量%より少ない場合、基材との密着性向上、耐水性向上および硬度向上の効果が低く、30重量%を超える量を添加すると、相分離のため平滑な塗膜が得難く、帯電防止能が低下する。特に好ましい割合は、5~15重量%である。

6

【0015】本発明の被覆用樹脂組成物には、高い硬度を得るために、1分子中に重合性不飽和二重結合を2個以上有する有機化合物、より好ましくは分子量が1万以下の有機化合物を配合することが好ましく、1分子中に重合性不飽和二重結合を3個以上有する化合物の配合がより好ましい。具体例としては、1分子中に重合性不飽和二重結合を2個有する化合物としては、ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性オキシド変性ジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートおよび/またはメタクリレート(以下「アクリレートおよび/またはメタクリレート」を「(メタ)アクリレート」と称する。)、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0016】一方、1分子中に重合性不飽和二重結合を3個以上有する化合物としては、トリメチロールプロパントリアクリレートおよび/またはメタクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレートおよび/またはトリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート(以下「アクリロキシおよび/またはメタクリロキシ」を「(メタ)アクリロキシ」と称する。)、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシ樹脂のエポキシ基とアクリル酸および/またはメタクリル酸(以下「(メタ)アクリル酸」と称する。)からなるエポキシ(メタ)アクリレート、多価アルコールのポリグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸からなるエポキシ(メタ)アクリレート、多価アルコールのウレタンアクリレート等が挙げられ、これらは2種類以上用いることも差し支えない。これらの中でも、硬度の点で、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートまたはペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0017】本発明の組成物においては、これら1分子中に重合性不飽和二重結合を2個以上有する有機化合物を、30~76重量%配合することが好ましい。30重量%未満では、被覆の硬度が低下する傾向が見られ、76重量%を超える量を添加すると、十分な帯電防止能と密着性が得られない傾向が見られる。特に好ましい割合は、35~65重量%である。

【0018】上述の成分を必須とする本発明の組成物に

(5)

特開平11-80594

7

8

は、所望により反応性希釈剤、重合開始剤、溶剤、レベリング剤、消泡剤または重合台禁止剤等を本発明の被覆用樹脂組成物の諸特性を著しく低下させない範囲内で添加することも可能であり、本発明を限定するものではない。反応性希釈剤は、塗布性の改善および作業性の向上を目的とするもので、1分子中に重合性不飽和二重結合を1個有する有機化合物である。具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸およびN-ビニルピロリドン等が挙げられる。

【0019】重合開始剤または光重合開始剤は、本発明の樹脂組成物を基材の表面に塗布し、該組成物を架橋硬化させて被膜を形成させるために添加するものである。重合開始剤の具体例としては、ベンゾイルペルオキサイド、ジ-tert-ブチルペルオキサイド、ジミルペルオキサイド、クメンヒドロペルオキサイド等の過酸化 20 物、アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物が挙げられる。光重合開始剤の具体例としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノ-1-プロパノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジメチルケタールのようなアセトフェノン系、フェニルメチルジケタールのようなジケトン系、イソプロピルチオキサントンとp-ジメチルアミノ安息香酸エチルの併用、2,4-ジエチルチオキサントンとp-ジメチルアミノ安息香酸エチルの併用のようなチオキサントン系が挙げられる。これら重合開始剤は本発明の被覆用樹脂組成物に対して0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%が添加される。重合開始剤と光重合開始剤は併用しても差し支えない。これ以外に、電子線により硬化を行うことも可能である。この場合は、これらの重合開始剤は不要である。

【0020】本発明の被覆用樹脂組成物は、塗布性の改善、作業性の向上、保護被膜の膜厚調整のため、必要に*

(重合性酸性リン酸エステル)

- ・ホスマーM : ユニケミカル(株)製、2-メタクリロイロキシエチルアシッドフォスフェート
- ・ライトエステルPA : 共栄社化学(株)製、2-アクリロイロキシエチルアシッドフォスフェート
- ・KAYAMER PM-2 : 日本化薬(株)製、2-メタクリロイロキシエチルアシッドフォスフェート
- ・ライトエステルP-1M : 共栄社化学(株)製、2-メタクリロイロキシエチルアシッドフォスフェート

*応じて溶媒で希釈される。特に、フォトマスク使用時に露光時間短縮のため保護被膜の透過率を重視するのであれば、溶剤で希釈し、保護被膜の膜厚を薄く調整することが好ましい。このような溶剤の具体例としては、エタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパノール、イソブチルアルコール、ノルマルブチルアルコール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジオキサソンのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられる。ただし、 10 基材の種類によっては、溶剤が原因となる曇りを生じる恐れがあるので、基材の種類によって適宜選択して使用することが望ましい。本発明で用いる被覆用樹脂組成物は、上述の成分を混合することによって容易に調整することができる。

【0021】本発明で形成する保護被膜の膜厚は、0.5~10μmが好ましく、さらに好ましくは0.7~5μm、特に好ましくは1~3μmである。0.5μmよりも膜厚が薄い場合、十分な帯電防止能と耐擦傷性が得られにくく、10μmを超える膜厚では、透過率が低下し易い。保護被膜の膜厚は、樹脂組成物の固形分濃度を調節する事で任意に変更する事が可能である。

【0022】

【作用】本発明の被覆用樹脂組成物より得られる保護被膜および該保護被膜を有するフォトマスクは、重合性酸性リン酸エステルを配合しているため、従来の界面活性剤を用いた帯電防止樹脂に比べ硬度と帯電防止能のバランスに優れており、重合性酸性リン酸エステルを少量しか用いない組成物では得られなかった十分な帯電防止能を有する。また、該重合性酸性リン酸エステルを、大量に用いた場合には不十分となっていた耐水性を、特定のシラン化合物を配合とすることで改善し、同時に硬度の向上を実現した。さらに、スルホン酸を添加したものは不十分であった基材との密着性と硬度が両立できた。

【0023】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。使用した材料の明細は下記の通りである。

(6)

特開平11-80594

9

10

- ・ホスマーPE : ユニケミカル(株)製、アシッドホスホオキシ
ポリオキシエチレングリコールモノメタクリレ
ート

(シラン化合物)

- ・KBM-503 : 信越化学工業(株)製、3-メタクリロキシプロピルト
リメトキシシラン
・A-174 : 日本ユニカー(株)製、3-メタクリロキシプロピルト
リメトキシシラン
・KBM-1003 : 信越化学工業(株)製、ビニルトリメトキシシラン
・KBE-503 : 信越化学工業(株)製、3-メタクリロキシプロピルト
リエトキシシラン

[0024]

(1分子中に重合性不飽和二重結合を3個以上有する有機化合物)

- ・アロニックスM-450 : 京亜合成(株)製、ペンタエリスリトールテ
ラアクリレート
・アロニックスM-305 : 京亜合成(株)製、ペンタエリスリトールトリ
アクリレート
・アロニックスM-400 : 京亜合成(株)製、ジペンタエリスリトールペ
ンタおよびヘキサアクリレートの混合物

(1分子中に重合性不飽和二重結合を2個有する有機化合物)

- ・アロニックスM-260 : 京亜合成(株)製、ポリエチレングリコールジ
アクリレート
・アロニックスM-270 : 京亜合成(株)製、ポリプロピレングリコール
ジアクリレート

[0025]

(熱重合開始剤)

- ・パークミルD : 日本油脂(株)製、ジクミルベルオキシド
・ナイパーBMT : 日本油脂(株)製、ベンゾイルベルオキシド
・V-65 : 和光純薬(株)製、2,2-アゾビス(2,4-ジ
メチルバレロニトリル)

(溶剤等)

- ・PGMAc : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
・MEK : メチルエチルケトン
・HPA : ヒドロキシプロピルアクリレート

(ノニオン系界面活性剤)

- ・Tween 80 : 関東化学(株)製、ポリオキシエチレンソルビタ
ンモノオレエート

(非官能リン酸エステル化合物)

- ・JAMP-4 : 城北化学(株)製、ブチルアシッドホスフェート

[0026] (実施例1) 重合性酸性リン酸エステルと
して「ホスマーM」25部、シラン化合物として「KB
M-503」7部、1分子中に重合性不飽和二重結合を
3個以上有する有機化合物として「アロニックスM-4
50」68部、熱重合開始剤として「パークミルD」5
部、溶剤としてエタノール400部、およびフッ素系レ
ベリング剤1部を混合して被覆用樹脂組成物を調製し
た。基材として厚さ2mmのガラス基板を用い、保護被
膜が2μmとなるようにスピンコーターにより被覆用樹
脂組成物を塗布し、180℃に15分保持することで保
護被膜を得た。この保護被膜の帯電防止能、硬度、密着

性、耐水性および透明性を調べるため、下記の通り表面
抵抗値、鉛筆硬度、ゴバン目テスト、耐水性試験および
UV透過率の評価を行い、評価結果を表3に示した。

[0027] (表面抵抗値) 保護被膜の表面抵抗値をJ
ISK6911に導いて、25±2℃、65±5%の環
境下で測定した。

(鉛筆硬度) 保護被膜の鉛筆硬度をJISK5400に
導いて、三菱鉛筆製ユニを用いて測定した。

(ゴバン目テスト) 保護被膜の密着性の評価をJISK
5400のゴバン目テストに導いて行った。判定は10
0個のゴバン目中、何個が接着していたかで示す。

(7)

特開平11-80594

11

(耐水性) 保護被膜の耐水性は保護被膜を水中に1時間浸漬した後の外観を観察することで評価した。

(UV透過率) 保護被膜のUV透過率は、UV光(波長365nm)を用いて、保護被膜を形成した基材の透過率を測定し、基材単独の透過率を100%としたときの換算値を求めることで評価した。

【0028】(フォトリソistパターンニング) ガラス基板上にクロム薄膜層を形成し、さらにレジスト形成、パターンニング、エッチング、レジスト剝離を経て、クロム薄膜パターンを形成したガラス基板上に、保護被膜が2μmとなるようにスピンコーターで被覆用樹脂組成物を塗布し、180℃で15分間保持することで、保護被膜を有するフォトマスクを得た。銅張基板に、ネガ型フォトリソistPERM N-HC40(京亜合成(株)製)をバーコーターを用いて塗布し、90℃で5分間乾燥を行い、膜厚13μmのレジスト膜を得た。次にフォトリソist画面焼き付け機HTE-106S(株)ハイテック製)を用い、前記レジスト膜上に前記フォトマスクを真空密着させ、5kWの超高圧水銀灯で露光した。露光量は200mJ/cm²とし、露光部分を硬化させた。このようにして得られたレジスト膜を、コンベア式スプレー現像機(有)キムラ・エッチング研究所製)を用い、濃度1%の炭酸ナトリウム水溶液で、未露光部分を溶解除去した。使用したフォトマスクの外観とパターンを形成したレジスト膜の外観を観察することで評価した。

【0029】(実施例2~7) 重合性酸性リン酸エステル、シラン化合物、1分子中に重合性不飽和二重結合を2個以上有する有機化合物およびその他の成分として表1に記載したものを、混合して被覆用樹脂組成物を調製した。次に、この組成物を、実施例1と同様にして

12

基板上に塗布し、保護被膜を得た。この保護被膜に対して実施例1と同様の評価を行い、さらに本保護被膜を被覆してなるフォトマスクを用い、フォトリソistのパターンニングを行った。評価結果を表3に示した。

【0030】(比較例1) 重合性酸性リン酸エステルとして「ホスマーM」10部、シラン化合物として「A-174」25部、1分子中に重合性不飽和二重結合を3個以上有する有機化合物として「アロニックスM-450」65部、熱重合開始剤として「パークミルD」5部、溶剤としてメチルエチルケトン400部、およびフッ素系レベリング剤1部を混合して被覆用樹脂組成物を調製した。次に、この組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして基板上に塗布し、保護被膜を得た。この保護被膜の帯電防止性、硬度、密着性、耐水性および透明性を調べるため、表面抵抗値、鉛筆硬度、ゴバン目テスト、耐水性試験およびUV透過率の評価を行い、さらに本保護被膜を被覆してなるフォトマスクを用い、フォトリソistのパターンニングを行った。評価結果を表3に示した。

【0031】(比較例2~7) 重合性酸性リン酸エステル、シラン化合物、1分子中に重合性不飽和二重結合を2個以上有する有機化合物およびその他の成分として表2に記載したものを、混合して被覆用樹脂組成物を調製した。次に、この組成物を、実施例1と同様にして基板上に塗布し、保護被膜を得た。この保護被膜に対して実施例1と同様の評価を行い、さらに本保護被膜を被覆してなるフォトマスクを用い、フォトリソistのパターンニングを行った。評価結果を表3に示した。

【0032】

【表1】

(8)

特開平 11-80594

13

14

表 1 実施例の組成

	重合性酸リ ン酸エステル		シラン化合物		重合性不飽和二 重結合を3個以 上(2個)有す る有機化合物		その他	
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部
実施例 1	ホスマー M	25	KBM-503	7	アロニック SM-450	68	パークミルD レベリング剤 エタノール	5 1 400
実施例 2	ライトエ ステルPE	22	A-174	20	アロニック SM-305	45	H P A ナイパー-BMT レベリング剤 エタノール	13 5 1 400
実施例 3	KAYABER PM-2	30	KBM-100	20	アロニック SM-400	50	パークミルD レベリング剤 MEK	5 0.5 400
実施例 4	ライトエ ステル P-1M	30	A-174	10	アロニック SM-450	60	V-65 レベリング剤 PGMAc	5 1 400
実施例 5	ホスマー PE	35	KBM-503	20	アロニック SM-400	45	ナイパー-BMT レベリング剤 MEK	5 0.5 400
実施例 6	KAYABER PM-2	35	A-174	8	アロニック SM-400 (アロニッ クSM-280)	45 12	ナイパー-BMT レベリング剤 MEK	5 0.5 400
実施例 7	ライトエ ステル P-1M	22	A-174	15	アロニック M-400 アロニック M-305	30 30	パークミルD レベリング剤 PGMAc	5 1 400

【0033】

【表 2】

(9)

特開平 11-80594

15

16

表 2 比較例の組成

	重合性酸エステル		シラン化合物		重合性不飽和二重結合を3個以上(2個)有する有機化合物		その他	
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部
比較例 1	ホスマー M	10	A-174	25	アロニック SM-450	65	パークミルD レベリング剤 MEK	5 1 400
比較例 2	ホスマー M	50	A-174	10	アロニック SM-450	40	パークミルD レベリング剤 MEK	5 1 400
比較例 3	ホスマー M	30	-	-	アロニック SM-450	70	パークミルD レベリング剤 MEK	5 1 400
比較例 4	KAYABE R-2	25	A-174	40	アロニック SM-450	35	パークミルD レベリング剤 MEK	5 1 400
比較例 5	ホスマー M	30	A-174	20	アロニック SM-450 (アロニック クスM-270)	15 35	パークミルD レベリング剤 MEK	5 1 400
比較例 6	KAYABE R-2	15	A-174	10	アロニック SM-450	80	Tanen80 パークミルD レベリング剤 MEK	15 5 1 400
比較例 7	-	-	A-174	20	アロニック SM-450	50	JAMP-4 パークミルD レベリング剤 MEK	30 5 1 400

【0034】

【表3】

(10)

特開平11-80594

17

18

表3 実施例および比較例の評価結果

	外観	表面抵抗値(Ω)	鉛筆硬度	刮削目数	耐水性	UV透過率(%)	紫外線外観	UV外観
実施例1	良好	2×10^{12}	5H	100/100	変化なし	92	変化なし	良好
実施例2	良好	5×10^{12}	5H	100/100	変化なし	92	変化なし	良好
実施例3	良好	4×10^{12}	5H	100/100	変化なし	91	変化なし	良好
実施例4	良好	6×10^{11}	5H	100/100	変化なし	91	変化なし	良好
実施例5	良好	8×10^{11}	4H	100/100	変化なし	90	変化なし	良好
実施例6	良好	2×10^{12}	5H	100/100	変化なし	91	変化なし	良好
実施例7	良好	1×10^{12}	5H	100/100	変化なし	93	変化なし	良好
比較例1	良好	2×10^{10}	5H	100/100	変化なし	94	変化なし	良好
比較例2	黄色に着色	5×10^9	<2H	100/100	変化なし	84	傷あり	良好
比較例3	良好	1×10^{10}	2H	0/100	剥離	91	変化なし	良好
比較例4	凹凸が激しい							
比較例5	良好	6×10^{12}	<2H	100/100	変化なし	94	傷あり	良好
比較例6	良好	6×10^{12}	3H	20/100	変化なし	91	変化なし	良好
比較例7	凹凸が激しい							

【0035】

【発明の効果】本発明によると、従来の樹脂組成物では達成できなかった十分な帯電防止能、高い硬度、良好な*

*密着性および高いUV透過率を満足し、かつ耐水性も良好な被覆用樹脂組成物、並びに該組成物からなる保護被膜を有するフォトリソマスクを得ることが可能となった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[°]

C09D 143/00

G03F 1/14

識別記号

FI

C09D 143/00

G03F 1/14

E

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.